

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕЛАТИНА ИЗ КОЛЛАГЕНСОДЕРЖАЩИХ ВТОРИЧНЫХ РЫБНЫХ РЕСУРСОВ: ОБЗОР

Као Тхи Хуе, Нгуен Тхи Минь Ханг, Нгуен Ван Хунг,

*В.П. Курченко, *С.В. Ризевский, *Т.Н. Головач, **Р.Г. Разумовская, *А.С. Чубарова

Институт морской биохимии, ВАНТ, Ханой, Вьетнам,

E-mail: katrine-vietnam@yandex.ru

**Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

E-mail: kurchenko@tut.by

***Астраханский государственный технический университет*

Астрахань, Россия, e-mail: razumovskaya-astu@yandex.ru

Введение

Важным направлением развития технологии переработки рыбного сырья наряду с формированием оптимального ассортимента пищевой продукции является разработка технологических подходов, позволяющих осуществлять глубокую переработку рыбы и использовать отходы традиционного производства в качестве сырья для получения новых продуктов. Одним из направлений утилизации и комплексной переработки отходов рыбной промышленности является организация производства натуральных структурообразователей, к которым относятся различные загустители, студнеобразователи и наполнители.

К структурообразователю белковой природы относится желатин, который широко применяется в различных отраслях народного хозяйства. Этот белок применяется в медицине для лечения ран, ожогов, трофических язв в виде различных пленок, губок, пластырей, мазей, а также в стоматологии для лечения пульпитов. Желатин используют при изготовлении микробиологических питательных сред [2, 3, 4, 7, 28]. В пищевой промышленности желатин применяется при производстве мороженого, для приготовления заливных мясных и рыбных продуктов, студней, зельцев, консервов, варенья, а также в качестве стабилизаторов эмульсий при изготовлении муссов, майонезов и пр. [7, 28]. В кондитерской промышленности используют желатин в производстве некоторых хлебобулочных и жележных изделий для повышения стойкости и биологической ценности продуктов [7]. Использование желатина для осветления вин и соков позволяет улучшить их органолептические и физико-химические показатели. Желатин рыбного происхождения используют для получения структурированных продуктов питания, белковой зернистой икры [21, 27, 28].

Объемы производства пищевого желатина в РФ на сегодняшний день незначительны и составляют порядка 95 тонн, в то время как, согласно исследованиям Abercade, фактическая потребность российского рынка в данном продукте составляет 3–4 тыс. тонн. В 2010 году 96% российского рынка пищевого желатина составлял импортный продукт [49].

В последнее время в качестве исходного сырья для получения желатина представляют интерес коллагенсодержащие вторичные рыбные ресурсы. Интерес к рыбному коллагену, как природному структурообразователю, значительно возрос в связи с опасностью использования коллагена животного происхождения, добываемого из шкур крупного рогатого скота. Интенсивное распространение губчатой энцефалопатии крупного рогатого скота, а также увеличение случаев возникновения пищевых аллергий при употреблении животного коллагена привело к снижению объемов производства этого белка и поиску альтернативных источников коллагена. Рыбный коллаген является гипоаллергенным, так как на 96% идентичен человеческому [3]. В таких странах, как Норвегия, Финляндия и Япония эффективно функционируют заводы по переработке некондиционной рыбы и коллагенсодержащих вторичных рыбных ресурсов. В России и во Вьетнаме это направление недостаточно развито [28].

Рыбное сырье как источник производства желатина

Коллаген относится к группе фибриллярных белков и составляет основу соединительной ткани животных и человека. Основной структурной единицей коллагена является тропоколлаген, образованный тремя полипептидными цепями, свернутыми в спираль, молекулярный вес которых составляет около 300 кДа. Коллаген образуется в результате спонтанной агрегации молекул тропоколлагена. Среди аминокислот, входящих в состав тропоколлагена, преобладают остатки глицина, пролина и оксипролина. Доля глицина, пролина и оксипролина в тропоколлагене составляет 33 и 20%, соответственно. Также в тропоколлагене содержатся гидроксипролин и гидроксизин [2–5, 8, 16]. Продуктом денатурации коллагена является желатин, широко используемый в пищевом и медицинском производстве.

В качестве источника для получения желатина можно использовать коллагенсодержащее сырье животного и рыбного происхождения. Большой вклад в разработку технологии производства желатина из коллагенсодержащего вторичного рыбного сырья внесли П. И. Андрусенко, Л.В. Антипова, В. Д. Богданов, Н. В. Долганова, Р. Г. Разумовская, Arnesen & Gildberg, M.C. Gómez-Guillén, M. Gudmundsson, A. Jongjareonak, G. Ninan [1, 4, 6, 19, 34–48]. Согласно литературным данным, в тушках промысловых видов рыб Волжско-Каспийского рыбохозяйственного бассейна помимо мышечной ткани можно выделить до 57% коллагенсодержащих частей: голова (22%), кости и хрящи (11,5%), плавники (4,5%), чешуя (5%), внутренности (13,5%) [33].

Наиболее распространенным коллагенсодержащим сырьем для получения желатина является кожа рыб [36, 44, 45–48]. В коже различных видов рыб содержится около 36% белка, доля коллагена в котором составляет 80–90%.

Анализ данных по химическому составу кожи различных видов морских и речных рыб показал значительные различия по содержанию белка. Так, содержание белковых соединений в коже *Pangasianodon hypophthalmus* достигает 33% [15], в коже *Balistes capriscus* содержится 26,13% белка [47], в коже *Istiblennius zebra* – 24,73%, *Oreochromis niloticus* – 29%, *Clarias batrachus* – 31,01%, *Platydoras armatulus* – 33,7% [46]. Содержание коллагена в коже промысловых видов рыб Волго-Каспийского бассейна (щуки, карася, красноперки, сома, окуня) находится в диапазоне 20,5% – 26,6% [12, 13, 15].

Высокое содержание белка, в т.ч. коллагена, в коже рыб обуславливает её ценность в качестве сырья для производства желатина.

При производстве пищевого и медицинского желатина необходимо полностью удалять липиды из сырья, что значительно усложняет технологический процесс [15, 36]. Поэтому для получения высококачественного желатина рекомендуется использовать кожу рыб с невысоким содержанием жира. Сырье с высоким содержанием липидов рекомендуются использовать для получения желатина технических сортов.

В коже промысловых видов рыб Волго-Каспийского бассейна содержание жира составляет около 0,9% и 1,5% для щуки и окуня, соответственно, а в коже карася, красноперки и сома – около 3% [9, 12, 13, 15]. Содержание минеральных веществ в коже всех видов рыб находится на уровне 1–3% [1, 15, 30].

Изучение химического состава и содержания коллагена в костных коллагенсодержащих отходах переработки промысловых рыб, проведенное коллективом исследователей Астраханского государственного технического университета, показало, что содержание коллагена в костной ткани различных видов рыб варьирует от 13,4 до 14,6% (в сыром сырье), что ниже чем в чешуе и коже [33]. По нашему мнению, использование костных отходов позволяет получить желатин с меньшим выходом по сравнению с кожей. Кроме того, в костных тканях содержится большое количество жиров, поэтому данное сырье рекомендуется использовать с целью получения структурообразователей для производства рыбных консервов.

Чешуя и плавательный пузырь рыб также рассматривались как потенциальные источники производства желатина [6, 19, 34, 45]. Анализ белковой фракции показал, что

большую часть азотсодержащих веществ чешуи и плавательного пузыря составляет коллаген (36,3-56,5%). Кроме коллагена, отмечено незначительное содержание водорастворимых и солерастворимых белков, которые при выделении и очистке характеризуются как балластные вещества [6, 34].

Таким образом, на основании исследования химического и фракционного состава белков коллагенсодержащего вторичного рыбного сырья установлено, что данный тип сырья возможно использовать для получения желатина, который может применяться как структурообразователь в пищевом и медицинском производстве.

Основные пути совершенствования технологии желатина из кожи рыб

В качестве сырья для производства желатина рекомендуется использовать свежую кожу рыб. Однако сезонность рыболовного промысла и высокие положительные температуры воздуха в летний период в тропическом регионе обуславливают необходимость заготовки, консервации и хранения кожи рыб. Нами был предложен способ заготовки и хранения кожи рыб, предусматривающий их зачистку, вымачивание в воде ($t_{\text{воды}} < 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) в течение 15–20 минут при соотношении сырье:вода 1:4, промывку анолитом электрохимически активированных (ЭХА) растворов (рН 4–6), центрифугирование, замораживание и хранение готового сырья при $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ сроком не более 6 месяцев. На разных стадиях подготовки и хранения были определены микробиологические и токсикологические показатели кожи рыб. Результаты исследований показали, что в зачищенной коже обнаружены мезофильные аэробные и факультативно анаэробные организмы (КМАФАнМ) не более $1 \cdot 10^5$ КОЕ/г, после промывки и ополаскивания содержание микроорганизмов составило не более $6 \cdot 10^4$ КОЕ/г, после 3 месяцев хранения – не более $3 \cdot 10^4$ КОЕ/г, через 6 месяцев – не более $1,25 \cdot 10^4$ КОЕ/г, что соответствует требованиям СанПиН 2.3.2.1078-01 (п.1.3.1.2) для мороженой рыбы. Бактерии группы кишечных палочек (БГКП) (в 0,01 г), патогенные (сальмонеллы) (в 25 г), *S. aureus* (в 1,0 г), плесени и дрожжи (в 0,1 г) во всех исследованных образцах кожи не обнаружены. Анализ сырья на токсичность показал, что содержание токсичных элементов, пестицидов, радионуклидов, полихлорированных бифенилов, ДДТ и его метаболитов в коже щуки и пангасиуса находится ниже допустимых уровней по СанПиН 2.3.2.1078-01 (п. 1.3.1) для мороженой рыбы [12, 15].

Производство желатина включает в себя пять основных этапов: подготовку коллагенсодержащего сырья к экстракции желатинизирующих веществ; экстракцию веществ структурообразователей из сырья водными растворами; очистку, концентрирование и сушку водных экстрактов желатина [1–4, 7, 34].

Нами была разработана технология получения желатина из кожи щуки и вьетнамского пангасиуса [15].

На подготовительном этапе при получении желатина могут проводиться сортировка, измельчение, обезжиривание, мацерация, золка коллагенсодержащего сырья [7, 34]. Эти операции осуществляются, как правило, при использовании сырья с прочной структурой ткани и приводят к её разрыхлению. Кожа рыб относится к мягкому коллагенсодержащему сырью, поэтому дополнительная обработка для разрыхления структуры сырья не предлагается [15]. Остаточное содержание жира в коже щуки Волго-Каспийского бассейна и вьетнамского пангасиуса после этапа промывки с интенсивным перемешиванием составляет не более 2%, поэтому предварительного обезжиривания кожи при получении желатина из кожи этих видов рыб также не требуется [15].

В отличие от чешуи и других коллагенсодержащих рыбных отходов, в коже рыб содержится незначительное количество минеральных веществ (не более 2,5%), поэтому при получении желатина из данного сырья деминерализация не проводится [15].

Таким образом, подготовка кожи рыб к экстракции коллагена по предложенной нами технологии включает стадию размораживания кожи на воздухе, однократную промывку водопроводной водой ($t_{\text{воды}} < 20\text{ }^{\circ}\text{C}$), ополаскивание анолитом с рН 4–6, отжим и измельчение на кусочки размером 1–2 см. По результатам оценки микробиологических показателей сырья можно заключить, что при ополаскивании кожи рыб анолитом содержание КМАФАнМ

уменьшилось в 3,5-4,5 раза, а БГКП (в 0,01 г), патогенные (сальмонеллы) (в 25 г), *S. aureus* (в 1 г), плесени и дрожжи (в 0,1 г) обнаружены не были. Таким образом, ополаскивание исходного сырья анолитом с pH 4–6 приводит к снижению микробиологической обсемененности. Следует отметить, что ЭХА растворы относятся к экологически чистым веществам.

Основной стадией в технологии производства желатина является экстракция коллагена из исходного сырья. На этом этапе происходят структурные изменения коллагена и превращение его в желатин, представляющие собой сложный и многоступенчатый процесс [2, 5]. Скорость превращения нативного коллагена в желатин зависит от вида исходного сырья, особенностей его обработки, содержания балластных белков и других факторов [7, 9, 13, 15, 34].

При определённых условиях под воздействием кислот, солей, щелочей, ферментов и других факторов тройная спираль коллагена необратимо разрушается с образованием трёх полипептидных цепей. Молекулярная масса макромолекул желатина составляет около одной трети молекулярной массы исходного коллагена [4, 5, 16].

Принцип превращения коллагена в желатин заключается в разрушении поперечных связей между полипептидными макромолекулами до образования тропоколлагена и разделении спиральных цепей белка (рис. 1).

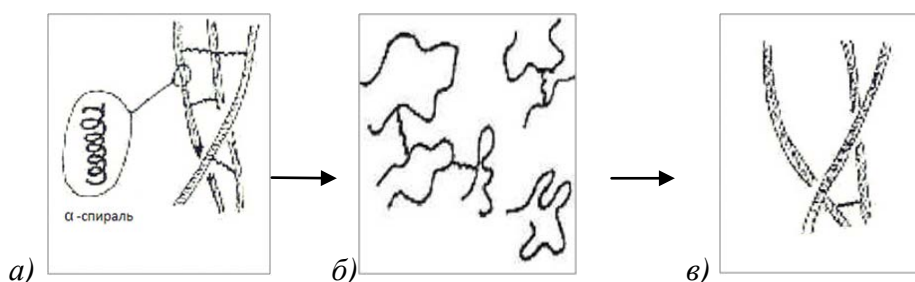


Рисунок 1 – Схема превращения коллагена в желатин при денатурации:

а – трехспиральная молекула коллагена (суперспираль); б – разрыв нековалентных связей в молекуле коллагена; в – полипептидная спираль превращается в отдельные клубки – тримеры, димеры и одиночные цепи желатина [16]

В коллагене спирали тропоколлагена скреплены поперечными связями или полностью разделены и образуют гетерогенную структуру молекулы [16]. При превращении коллагена в желатин нарушается нативная структура белка и происходит разрыв связей между спиралями тропоколлагена. Степень разрушения начального коллагена зависит от его структуры и интенсивности воздействия [4].

В зависимости от условий проведения обработки и типа коллагенсодержащего сырья можно выделить три основных способа получения желатина: кислотная обработка, щелочная обработка, экстракция паром [8, 25]. Кроме того, костное коллагенсодержащее сырьё обрабатывается ферментными препаратами [31, 32, 33, 35]. В промышленности желатин из коллагенсодержащего сырья получают экстракцией паром при высоком давлении [7, 8]. Однако, по мнению многих авторов, обязательным условием для получения высококачественного желатина является кратковременная экстракция при нормальном давлении при максимально возможных низких температурах. Высокое давление приводит к разрушению структуры коллагена и уменьшению вязкости желатинового бульона [2, 7, 25]. Поэтому в последнее время данный способ не находит широкого применения в производстве желатина.

Для ускорения гидролиза коллагенсодержащего сырья возможно применение комплекса протеолитических ферментов [27, 29, 32, 35]. Однако данный способ преимущественно применяют для твёрдого сырья (костные ткани). При переработке мягкого коллагенсодержащего рыбного сырья применение ферментного препарата не приводит к значительному повышению скорости гидролиза и является экономически нецелесообразным.

Более распространённый способ производства желатина – щелочная или кислотная обработка коллагенсодержащего сырья. Обработка сырья щелочью осуществляется с целью разрушения морфологических структурных элементов тканей, расщепления токсичных и балластных примесей, ослабления межмолекулярных связей между цепями тропоколлагена. При щелочном способе извлечения коллагена сырьё обрабатывают гидроксидом кальция и выдерживают при температуре 15 °С и рН зольной жидкости 12,0–12,5. Известкование сырья длится от нескольких дней до нескольких месяцев. По окончании процесса, избыток гидроксида кальция нейтрализуют кислотой и проводят экстракцию белка из кожи водными растворами [18, 20, 22]. Щелочная обработка приводит к разрушению ряда аминокислот: цистеина, цистина, метионина, аргинина – что значительно снижает ценность готовой продукции. Установлено, что при обработке кожи рыб щелочью наблюдается снижение выхода аминокислот на 24–29% по сравнению с обработкой кислотами. Кроме того, данный способ обработки требует проведения процесса нейтрализации на конечных этапах технологического процесса, что приводит к избыточному солеобразованию [3, 27].

Многочисленные исследования показали, что в результате обработки белка кожи рыб растворами щелочей образуется трудно усвояемый лизиналин. Присутствие лизиноаланина в белках сопровождается уменьшением содержания цистина и лизина, а также вызывает снижение перевариваемости белка [3, 27, 29]. По мнению Радкевича, белковые препараты, полученные при использовании щелочи, не обладают достаточной вязкостью, бульон не желатинируется или образуется студень, распадающийся даже при лёгком встряхивании [2, 25]. Кроме того, недостатком данного способа является длительность технологического процесса.

Наряду с обработкой коллагенсодержащего сырья щелочью в технологии желатина применяют кислотный способ обработки сырья. Кислотная обработка заключается в продолжительном замачивании сырья в растворе минеральных кислот при рН 2–6 с последующей экстракцией различных желатиновых фракций [4, 7]. Независимо от вида добавляемой кислоты, обработка сырья растворами с низким значением рН практически исключает микробиологическую порчу полуфабриката и готового продукта. Кислотный способ получения желатина имеет значительные преимущества перед щелочной обработкой благодаря небольшой продолжительности обработки кислотой (8–10 час) по сравнению с золкой (40–60 суток). Поэтому данный метод обработки коллагенсодержащего сырья является достаточно распространённым [2, 25]. При кислотной обработке происходит избирательный гидролиз определенных пептидных связей в молекулах коллагена, что позволяет провести более полную экстракцию коллагена из сырья и достигать 95% выхода продукта. Однако негативным фактором при использовании кислот для получения пищевых продуктов из рыбного сырья является высокая остаточная кислотность, для нейтрализации которой требуется применение щелочей, а организация производства потребует дополнительных затрат на закупку технологической линии, изготовленной с использованием кислотостойких и коррозионностойких материалов [29].

Таким образом, достоинствами кислотной обработки коллагенсодержащего сырья является возможность получения готовой продукции с высокой степенью гидролиза исходного белка. Однако использование неорганических кислот частично влияет на качество готовой продукции и не является экологически безопасным способом. Поэтому изыскание и применение новых технологических приемов вместо традиционно используемых при производстве желатина является актуальным.

В соответствии с разработанной технологией, при экстракции коллагена используют анолит ЭХА раствор с рН 2,0–2,5, создающий значения рН среды жидкой фракции 4,0–4,5 без дополнительного применения кислот. После отжима кожу измельчают на кусочки размером 1–2 см и подвергают тепловой обработке в два этапа. Первую экстракцию проводят при гидромодуле 1:1, 1:2, 1:3 и температурах 40–70 °С, продолжительностью 4 часа. Вторую экстракцию проводят при гидромодуле 1:1, 1:1,5 и температурах 50–65 °С, продолжительность экстракции составляет 2 часа. Технологический процесс экстракции

контролируется посредством измерения содержания сухих веществ в бульоне и определения динамической вязкости экстракта. По результатам исследования установлено, что динамическая вязкость достигает максимального значения при следующих параметрах экстракционного процесса: первую экстракцию рекомендуется проводить при гидромодуле 1:2, при температуре 60 °С в течение 3 часов. Рекомендуемые параметры для проведения второй экстракции: гидромодуль 1:1, температура 55–60 °С, продолжительность экстракции – 1,5 часа. Содержание сухих веществ в экстрактах составило 9,8% и 4,7% для первого и второго экстракта, соответственно [9, 11, 13, 15, 23, 24, 31].

Полученный в результате экстракции желатиновый бульон содержит значительное количество примесей различного происхождения и различной степени дисперсности: коллоидов, остатков мелких тканей, пигментирующих веществ, кальциевых солей, белковых частицы и т. д. Примеси придают желатиновому бульону мутность, что обуславливает необходимость его очистки [2, 3, 4, 7]. Для освобождения от примесей, снижающих прозрачность и другие качественные показатели бульона, желатиновый раствор осветляется, продавливанием через спрессованную целлюлозную массу, на которой задерживаются взвешенные в бульоне частицы [7]. Для очистки желатиновых бульонов также применяют активированный уголь [2, 4, 29]. Однако, по мнению Телищевской, осветление бульонов активированным углем ведет к адсорбции на поверхности угля не только образовавшихся в процессе обработки кожи летучих аминов (спермина, гистамина, этаноламина, путресцина) и летучие карбонильных соединений – метилглиоксаля, оксиметилфурфурола, формальдегида и др., но и ряда аминокислот: метионина, цистина, гистидина, лизина, [29].

При получении желатина из кожи шуки Волго-Каспийского бассейна и вьетнамского пангасиуса, процесс очистки экстракта от присутствующих смесей осуществляют с помощью пищевой кислоты. При этом экстракт подкисляется 0,5%-ым раствором лимонной кислоты до pH 4,1–6,1, выдерживается при температуре 60°C в течение 1,5–2 часов, затем охлаждается до температуры 30–35°C и фугуется при частоте вращения ротора 3000–3500 об/мин в течение 7–10 минут. Эффективность процесса очистки экстракта определяется по массе плотного остатка после центрифугирования. Результаты исследования показали, что наиболее эффективно процесс очистки экстракта протекает при подкислении экстракта до pH 5,1±0,1. При pH>5,3 экстракт после центрифугирования сохраняет остаточную мутность. При pH<5,0 экстракт после очистки прозрачный, однако, это может повлиять на кислотность водного раствора готового продукта. После очистки экстракт первой и второй фракции отличается высокой прозрачностью, которая достигает 80–85%. Результаты оценки качества экстракта показали, что смесь экстрактов имеет высокие органолептические и физико-химические показатели. После очистки снижается массовая доля сухих веществ, кинематическая вязкость, коэффициент преломления и оптическая плотность экстракта за счёт удаления взвешенных взвесей и белковых веществ неколлагенного характера. Массовая доля сухих веществ в смеси первой и второй фракции экстрактов после очистки составляет в среднем 7,9–8,7%. Поэтому, для снижения объемов экстракта и во избежание повышенных нагрузок на сушилку, экстракт перед сушкой необходимо смешивать и концентрировать [15].

Фильтрат желатинового бульон можно разделить ультрафильтрацией и получить ультраконцентрат с содержанием сухих веществ 10–25% [17]. Данный способ ускоряет процесс концентрирования, но широко не используется в следствие высокой стоимости оборудования. Также желатиновые бульоны можно концентрировать вымораживанием при низкой температуре [34]. Данный технологический прием способствует сохранению всех нативных свойств коллагена. Однако, на наш взгляд, недостатком данного способа является длительность технологического процесса. Наиболее рациональным подходом при концентрировании бульона является способ упаривания в вакуум-выпарном аппарате при пониженном давлении и невысоких температурах [7, 30].

При получении желатина из кожи шуки и вьетнамского пангасиуса, экстракт концентрировали упариванием в вакуумно-выпарном аппарате при температуре 55–60 °С и

давлении 1 атм. в течение 1,5–3,0 часов. Массовая доля сухих веществ в концентрате составила 15–25%. Затем концентрат отправляли на сушку.

В условиях производства желатиновый бульон сушат преимущественно конвективным способом. При этом бульон предварительно подвергают желатинизации и проводят сушку желатина в студнеобразном состоянии, получая готовый продукт в виде плиток, листов, кубиков [7, 34]. Однако недостатком данного способа является длительность технологического процесса (до не скольких суток). Совместно со специалистами кафедры «Технологические машины и оборудование» Астраханского государственного технического университета нами была исследована возможность сушки пищевых продуктов животного и растительного происхождения во вспененном состоянии. Для установления возможности сушки вспененного экстракта, нами проводилось изучение пенообразующей способности экстрактов с массовой долей сухих веществ от 10 до 25% и стойкости пенослоя. Полученные данные показали, при низком содержании сухих веществ (меньше 12%) образуются пузырьки с тонкими оболочками, вследствие чего пена не устойчива и часть пенослоя возвращается в жидкое состояние. При увеличении доли сухих веществ до 15% образуется стабильная пена, что позволяет проводить сушку экстракта во вспененном состоянии [15].

С целью оценки эффекта различных способов сушки, обработку бульона проводили двумя способами. В первом случае перед сушкой экстракт подвергали желатинизации при температуре 2–6 °С в течение 12–14 часов до образования прочного студня, который затем резали на пластинки толщиной 0,2–0,3 см и направляли на сушку традиционным способом в сушильном шкафу с принудительной циркуляцией воздуха при температуре 18–22 °С и относительной влажности воздуха 55–60%. В другом случае сушку желатинового бульона проводили без предварительной желатинизации во вспененном состоянии с толщиной пенослоя 0,2–0,4 см конвективным способом в сушильном шкафу с принудительной циркуляцией воздуха при вышеуказанных условиях. Изучение динамики высушивания желатинового бульона этими двумя способами показало, что сушка во вспененном состоянии при указанных условиях является наиболее рациональным методом обезвоживания экстракта. Достоинством данного способа сушки является исключение предварительной желатинизации экстракта, значительно сокращение продолжительности процесса сушки (с 18–24 часов до 3–4 часа), а также исключение из технологической схемы стадии дробления пластинок после сушки. Сушка желатинового бульона во вспененном состоянии позволяет получить продукт с низким содержанием влаги (до 6,9%) и с улучшенными органолептическими показателями [15, 24].

Результаты оценки свойств продукта показали, что полученные желатины обладают высокими показателями органолептических свойств. Сушка экстракта во вспененном состоянии позволила получить бесцветные образцы, что обусловлено тонкой дисперсностью пены и низкой продолжительностью сушки. Сушка желатина в состоянии студня позволяет получить выход белка от 11,0 до 13,2%. Готовый продукт имеет вид прозрачной пластинки со светло-жёлтоватым оттенком. Выход желатина при сушке во вспененном состоянии также составил от 11,0 до 13 %. Результаты анализа химического состава полученных желатинов показали, что полученный продукт характеризуется высоким содержанием белка, (87,1–91,5%) и низким содержанием минеральных веществ, в пределах 0,7–1,1% [10, 14, 15]. Безопасность желатина, произведенного по предложенной нами технологии, подтверждена проведенными микробиологическими и токсикологическими исследованиями [14, 15]. В результате анализа было установлено, качество продукта соответствует показателям, регламентируемым нормативными документами для пищевого желатина, и произведенный нами желатин может быть использован в производстве пищевых продуктов различных назначения.

Полученный желатин из кожи рыб имеет пониженную температуру плавления (24–26 °С) по сравнению с желатином животного происхождения (свыше 30 °С) [10], что можно объяснить пониженным содержанием гистидина, фенилаланина, лизина, лейцина и, следовательно, наличием меньшего числа поперечных связей.

В работе была изучена возможность использования желатина в качестве добавки при изготовлении рыбных колбас на основе сырья Вьетнама. В рецептуры рыбных колбас был внесен желатин в количестве от 2% до 6% от массы рыбного фарша. На основании исследования органолептических и функционально-технологических свойств была определена рациональная доза желатина, которая составила 4% от массы фарша. Опытные образцы рыбных колбас обладают высокими органолептическими и физико-химическими показателями, имеют срок хранения не менее 10 суток при температуре $(0-6)\pm 1^{\circ}\text{C}$; по показателям безопасности соответствуют требованиям СанПиН 2.3.2.1078-01(п. 1.3.3.9) [15, 26].

Выводы

На основании экспериментальных исследований установлено, что коллагенсодержащие вторичные рыбные ресурсы являются перспективным источником сырья для производства желатина. Содержание коллагена в сырье зависит от видов рыбного сырья. В данной работе были представлены основные направления совершенствования технологии производства желатина из кожи щуки Волго-Каспийского бассейна и вьетнамского пангасиуса, показатели качества готового продукта. Установлено, что использование анолита ЭХА раствора с pH 4–6 для промывки сырья приводит к снижению микробиологической обсемененности исходного материала. Проведение экстракции кожи с использованием анолита ЭХА раствора pH 2–2,5, создающего кислую среду жидкой фракции позволяет получать желатин высокого качества без дополнительного применения кислот. Следует отметить, что ЭХА растворы относятся к экологически чистым веществам, а технология с их применением – к безопасным и эффективным. Очистка бульона от присутствующих примесей пищевой кислотой способствует повышению качества желатинового бульона. Полученный желатин характеризуется высокими органолептическими и физико-химическими свойствами, а также соответствует требованиям токсикологической безопасности.

Список литературы

1. Андрусенко, П.И. Малоотходная и безотходная технология при переработке рыб / П.И. Андрусенко. – М.: Агропромиздат, 1988. – 112 с.
2. Баблюян, О.О. Производства клея и желатина на кожевенных заводах / О.О. Баблюян, Д.П. Радкевич, Н.А. Тимохин. – М.: Легкая индустрия, 1972. – 175 с.
3. Байдалининова, Л.С. Биотехнология морепродуктов: учебники и учеб. пособия для студ. высш. учеб. завед / Л.С. Байдалининова [и др.]. – М.: Мир, 2006. – 560 с.
4. Богданов, В.Д. Структурообразователи и рыбные композиции: учебное пособие для вузов / В.Д. Богданов, Т.М. Сафронова. – М.: ВНИРО, 1993. – 171 с.
5. Вейс, А. Молекулярная химия желатина / А. Вейс. – М.: Пищевая промышленность, 1971. – 478 с.
6. До Ле Хыу Нам Получение желатина из коллагенсодержащих продуктов разделки прудовых с использованием ферментных препаратов: автореф. дис. на соиск. канд. тех. Наук / Л. Х. Н. До. – Воронеж, 2012. – 24 с.
7. Джафаров, А.Ф. Производство желатина / А.Ф. Джафаров. – М.: Агропромиздат, 1990. – 284 с.
8. Джеймс, Т. . Теория фотографического процесса / Т.Х. Джеймс. – Л.: Химия, 1980. – 672 с.
9. Као, Т. Разработка оптимальных режимов экстракции коллагена из отходов рыб Волго-Каспийского бассейна / Т.Х. Као, Р.Г. Разумовская // Известия вузов. Пищевая технология, 2011. – № 1 – С. 33–36.
10. Као, Т. Физико-химические характеристики желатина из кожи рыб / Т.Х. Као, Р.Г. Разумовская // Известия вузов. Пищевая технология, 2011. – № 2 – С. 27–29.
11. Као, Т.Х. Новый подход к способу получения медицинского желатина / Т.Х. Као, Р.Г. Разумовская // Тезисы IX международного конгресса «Мир биотехнологии. Состояние и перспективы развития», 23–25 марта 2011. – М, 2011. – С. 304–305.

- 12.Као, Т.Х. Заготовка, хранение, предварительная подготовка кожи рыб для дальнейшего использования / Т.Х. Као, Р.Г. Разумовская // Вестник АГТУ. Сер.: Рыбное хозяйство, 2011. – №1. – С. 116–121.
- 13.Као, Т.Х. Разработка технологии получения желатина из кожи рыб / Т.Х. Као, Р.Г. Разумовская // Рыбная промышленность, 2011. – № 2. – С. 27–30.
- 14.Као, Т.Х. Изучение качества структурообразователя из кожи рыб Волго-Каспийского бассейна / Т.Х. Као, Р.Г. Разумовская // Техника и технология пищевых производств, 2011. – № 4. – С. 114–119.
- 15.Као, Т.Х. Обоснование и разработка технологии получения структурообразователя из кожи рыб: автореф. дис. на соиск. канд. тех. наук / Т.Х. Као. – М., 2012. – 24 с.
- 16.Малов А.Н. Голографические регистрирующие среды на основе дихромированного желатина: супрамолекулярный дизайн и динамика записи / А.Н. Малов, А.В. Неупокоева. – Иркутск: ИВВАИУ (ВИ), 2006. – 345 с.
- 17.Пат. № 2025476 Российская Федерация, С09Н1/00, С09Н3/02. Способ получения фотографического желатина / В. М. Гуцалюк [UA]; Е. Е. Каталевский [RU] и др.; заявитель и патентообладатель Казанское арендное предприятие «Полимерфото». – № 4935589/13; заявл. 12.05.1991; опубл. 30.12.1994.
- 18.Пат. № 2035483 Российская федерация, С 09Н3/00, С09Н3/02, А23J1/10. Способ получения коллагена / Л.И. Водолазов, Н.В. Ковалкина; В.А. Пеганов; заявитель и патентообладатель Всесоюзный научно-исследовательский институт химической технологии. – № 5023956/13; заявл. 27.01.1992; опубл. 20.05.1995.
- 19.Пат. № 2063411 Российская Федерация, МПК6, С09Н5/00 С09Н3/00. Способ получения гамма-фракции желатина / Н.В. Долганова и др.; заявитель и патентообладатель Н.В. Долганова и др. – № 5059839/13; заявл. 24.08.1992; опубл. 10.07.1996.
- 20.Пат. № 2068866 Российская Федерация, С09Н3/00, А23J1/10, 5060022/13. Способ подготовки коллагенсодержащего сырья для получения желатина / В.В. Бычков; А.П. Андреев; Г.И. Стешов; заявитель и патентообладатель: Акционерное общество «РОС». – № 5060022/13; заявл. 24.08.1992; опубл. 10.11.1996.
- 21.Пат. № 2346574 Российская федерация, МПК А23L 1/328. Способ получения аналога зернистой икры / Р.Г. Разумовская, А.А. Кильмаев; В.А. Ильин; заявитель и патентообладатель АГТУ. – № 2007128990/13; заявл. 27.07.2007; опубл. 20.02.2009; Бюл. № 5.
- 22.Пат. № 2377708 Великобритания, МПК7 С09 Н3/00//А23J1/04 1/10 3/06. Усовершенствованный способ получения желатина типа В из рыбы с использованием щелочи / I. Croda, D.S. Field. – № 02115566; заявл. 20.05.02; опубл. 22.01.2003.
- 23.Пат. № 2457229 Российская федерация, МПК С09 3/02 А23J 1/04. Способ производства желатина / Р.Г. Разумовская, Т.Х. Као, В.Х. Нгуен. – № 2010144743/13; заявл. 01. 11.2010; опубликовано 27.07.2012 Бюл. № 8.
- 24.Пат. № 2487152 Российская федерация, МПК С09Н 1/04 С09Н 3/00 А23J 1/10. Способ производства желатина / Т.Х. Као, Э.П. Дяченко. – № 2011129195/13; заявл. 12.07.2011; опубликовано 20.01.2013 Бюл. № 19.
- 25.Радкевич, Д.П. Новое в производстве глютинового клея и желатина / Д.П. Радкевич. – М. – 1965.
- 26.Разумовская, Р.Г. Разработка технологии приготовления рыбных колбас с использованием нетрадиционных добавок / Р.Г. Разумовская, Т.Х. Као, С.В. Молчанова // Вестник АГТУ. Сер.: Рыбное хозяйство, 2010. – № 1. – С. 136–144.
- 27.Разумовская, Р.Г. Биотехнологические процессы в создании продуктов различного происхождения из водного сырья: моногр. / Р.Г. Разумовская, М.Е. Цибизова ; Астрахан.гос. техн. ун-т.-Астрахань: Изд-во АГТУ, 2008. – 132 с.
- 28.Рыбные отходы – ценное сырье / А.Б. Киладзе / МГАВМиБ им. К.И. Скрябина // Рыбное хозяйство. – 2004. – № 3. – С. 58.
- 29.Телишевская, Л.Я. Белковые гидролизаты. Получение, состав, применение / Л.Я. Телишевская. – М.: Аграрная наука, 2000. – 295 с.

- 30.Трещева, В.И. Рыбий клей / В.И. Трещева. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983. – 88 с.
- 31.Цибизова, М.Е. Практические аспекты получения структурообразователя из отходов рыбного сырья / М.Е. Цибизова, Р.Г. Разумовская, Т.Х. Као, Г.А. Павлова // Вестник АГТУ. Сер.: Рыбное хозяйство, 2011. – № 1. – С.145–151.
- 32.Цибизова, М.Е. Ферментация костной ткани рыбного сырья как один из этапов получения структурообразователей / М.Е. Цибизова, Д.С. Язенкова // Вестник АГТУ. Сер.: Рыбное хозяйство, 2010. – № 2. – С. 144–149.
- 33.Язенкова, Д.С. Обоснование и разработка ресурсосберегающей технологии переработки отходов от разделки промысловых рыб: автореф. дис. на соиск. канд. тех. наук / О.С. Якубова. – М., 2013. – 24 с.
- 34.Якубова, О.С. Разработка технологии получения желатина из чешуя рыб: автореф. дис. на соиск. канд. тех. наук / О.С. Якубова. – Воронеж, 2006. – 24 с.
- 35.Чернышова, О.В. Практические аспекты получения рыбных бульонов со структурообразующими свойствами / М.Е. Цибизова, Д.С. Язенкова // Вестник АГТУ. Сер.: Рыбное хозяйство, 2014. – № 2. – С. 113–120.
- 36.Arnesen, J.A. Extraction and characterization of gelatin from Atlantic salmon (*Salmo salar*) skin / J.A. Arnesen, A.Gildberg // Bioresource Technology. – 2007. – Vol. 98. – P. 53–57.
- 37.Biochemical properties of acid – Soluble collagen extracted from the skins of underutilized fishes / I. Bae [et al.] // Food Chemistry. – 2008. – Vol. 108. – P. 49–54.
- 38.Extraction and functional properties of gelatin from the skin of cuttlefish (*Sepia officinalis*) using smooth hound crude acid protease-aided process / R. Balti [et al.] // Food Hydrocolloids. – 2011. – Vol. 25. – P. S469–S476.
- 39.Rheological and functional properties of gelatin from the skin of bigeye snapper (*Priacanthus hamrur*) fish: influence of gelatin on the gel-forming ability of fish mince / P.K. Binsi // Food Hydrocolloids. – 2009. – Vol. 23, № 1. – P. 132–145.
- 40.Preparation and characterization of gelatins from the skins of sin croaker (*Johnius dussumieri*) and shortfin scad (*Decapterus macrosoma*) / C.S. Cheow [et al.] // Food Chemistry. – 2007. – Vol. 101. – P. 386–391.
- 41.The effect of processing conditions on the properties of gelatin from skate (*Raja kenoi*) skins / S.M. Cho [et al.] // Food Hydrocolloids. – 2006. – Vol. 20. – P. 810–816.
- 42.Choi, S.S. Physicochemical and sensory characteristics of fish gelatin / S.S. Choi, J.M. Regenstien // Journal of fish science. – 2000. – Vol. 65, № 2. – P. 194–199.
- 43.Gilsenan, P.M. Rheological properties of fish gelatin extracted from mammalian and marine source / P.M. Gilsenan, S.B. Ross-Murphy // Food Hydrocolloids. – 2000. – Vol. 12. – P. 191–195.
- 44.Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: a review / M.C. Gómez-Guillén [et al.]. – Food hydrocolloids. – 2011. – Vol. 25. – P. 1813–1827.
- 45.Gudmundsson, M. Gelatin from cod skins as affected by chemical treatments / M. Gudmundsson, H. Hafsteinsson // Journal of Food Science. – 1997. – Vol. 62. – P. 37–47.
- 46.Jamilah, B. Properties of gelatins from skins of fish-black tilapia (*Oreochromis mosambicus*) and red tilapia (*Oreochromis nilotica*) / B. Jamilah, K.G. Harvinder // Food Chemistry. – 2002. – Vol. 77. – P. 81–84.
- 47.Chemical composition and characteristics of skin gelatin from grey triggerfish (*Balistes carpriscus*) / K. Jellouli [et al.] // LWT – Food Science and Technology. – 2011. – Vol. 44. – P. 1965–1970.
- 48.Skin gelatin from bigeye snapper and brownstripe red snapper: chemical compositions and effect of microbial transglutaminase on gel properties / A. Jongjareonrak // Food Hydrocolloids. – 2006. – Vol. 20. – P. 1216–1222.
- 49.<http://www.abercade.ru/research/industrynews/7437.html> (посещение 28 сентября 2014 г.).